

hydrochloric or sulphuric acid. Substrates may be coated with the solid paints by drawing a stick or block thereof over the substrate under light pressure.

#### **GB 846 471 A**

An optical cement is prepared by forming a homogeneous blend of (1) 40 to 60% by weight of allyl phthalate, diallyl phenyl phosphonate or diallyl diethylene glycol dicarbonate; (2) from 60 to 40% of (a) an unsaturated polyester, (b) a mixture of an alkyl acrylate or methacrylate with 1 to 5% of a divinyl monomer, or (c) a mixture of 20 to 30% of an unsaturated polyester and 30 to 20% of a chlorinated biphenyl, and (3) a polymerization catalyst, heating to form a gel, cooling to room temperature, and homogenising with 25 to 1000% of its weight of the same blend in a more liquid condition. The preferred polyester is prepared from equimolar quantities of bicyclo (2,2,1)-5-heptene-2,3-dicarboxylic anhydride and 1,2-propane-diol. The more liquid blend may actually be a liquid or a soft gel and is homogenised with the firm gel by forcing them through a stainless steel screen. The cement is applied to the optical components and the assembly, without any need for a clamping device, is heated in an oven to polymerize the composition. Illustrated compositions are (1) equal parts of the above polyester and diallyl phenylphosphonate with 3% benzoyl peroxide; (2) as in (1), the allyl compound being replaced by diallyl phthalate; (3) 1 part of the polyester, 1 part of a chlorinated biphenyl, 2 parts of diallyl phenyl phosphonate and 3% benzoyl peroxide; (4) equal parts of n-butyl methacrylate and diallyl diethylene glycol dicarbonate, 1 1/2 % of a 75% p-divinyl benzene, 25% 1,4-ethyl vinyl benzene mixture, and 3% benzoyl peroxide.

#### **WO 00/63266 A**

The invention relates to a polymer which can be obtained in a multi-stage polymerisation process. In a first stage of said process, polymerisation is carried out in the aqueous phase of at least one ethylenically monofunctional compound, optionally with at least one ethylenically difunctional or multifunctional compound in the presence of a polyesterpolyol, polyurethane and/or a polyacrylate. The resulting product is subsequently reacted with a cross-linking agent. The invention also relates to the utilisation of said polymer.

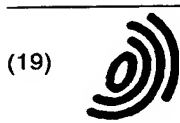
#### **EP 0 117 174 A**

The compositions comprise at least one copolymer and/or a graft polymer comprising units Y derived from at least one acrylic and/or methacrylic ester and at least one unit of formula: in which Z and Z' denote a halogen atom or a radical chosen from alkyl, cycloalkyl, aryl, arylalkyl, phenyl, alkoxy, haloaryloxy, perhaloalkoxy and amine radicals. The process for their preparation consists in copolymerising and/or grafting at least one acrylic and/or methacrylic ester with at least one phosphazene oligomer or polymer bearing substituents Z and Z' chosen from halogen atoms, alkyl, cycloalkyl, aryl, arylalkyl, phenyl, alkoxy, haloaryloxy, perhaloalkoxy and amine radicals, the copolymerisation and/or grafting reaction being carried out in the presence of a free-radical initiator.

#### **EP 1 203 786**

Rubber mixtures comprises (wt): (A) a double bond-containing rubber (100); (B) a rubber gel (5-150); and (C) a phosphorylpolsulfide (0.1-10). The mixture also optionally comprises fillers and auxiliaries. An Independent claim is also included for the use of the rubber mixture for the preparation of all forms of rubber.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 203 786 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
08.05.2002 Patentblatt 2002/19

(51) Int Cl.7: **C08K 5/5398, C08L 21/00**

(21) Anmeldenummer: **01124336.7**

(22) Anmeldetag: **22.10.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **03.11.2000 DE 10054533**

(71) Anmelder: **Rhein Chemie Rheinau GmbH  
68219 Mannheim (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Obrecht, Werner, Dr.  
47447 Moers (DE)**

• **Jeske, Winfried  
51399 Burscheid (DE)**  
• **Früh, Thomas, Dr.  
67061 Ludwigshafen (DE)**  
• **Heiliger, Ludger, Dr.  
67433 Neustadt (DE)**

(74) Vertreter: **Feldhues, Michael L.F., Dr. et al  
Bayer Aktiengesellschaft,  
Konzernbereich RP,  
Patente und Lizenzen  
51368 Leverkusen (DE)**

(54) **Mikrogelhaltige Kautschukmischungen mit Phosphorylpolsulfiden und hieraus hergestellte Vulkanisate bzw. Formkörper**

(57) Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen auf der Basis von Kautschukpartikeln und Phosphorylpolsulfiden sowie hieraus hergestellte Vulkanisate bzw. Formkörper. Durch den Zusatz der Phosphorylpolsulfide wird die Verstärkungswirkung der Kautschuk-

partikel und das Niveau der mechanischen Eigenschaften ohne Einbußen bei der Rückprallelastizität hieraus hergestellter Vulkanisate verbessert.

**EP 1 203 786 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen auf der Basis von Kautschukpartikeln und Phosphorylpolsulfiden sowie hieraus hergestellte Vulkanisate bzw. Formkörper. Durch den Zusatz der Phosphorylpolsulfide wird die Verstärkungswirkung der Kautschukpartikel insbesondere das Produkt  $S_{300} \times D$  aus Spannungswert bei 300% Dehnung ( $S_{300}$ ) und Bruchdehnung (D) ohne Einbußen bei der Rückprallelastizität hieraus hergestellter Vulkanisate verbessert.

**[0002]** Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften vulkanisierter Gummiartikel setzt man Füllstoffe ein. Die größte technische Bedeutung haben Ruß und Kieselsäuren. Durch den Einsatz der Füllstoffe erzielt man höhere Vulkanisathärten, höhere Spannungswerte sowie höhere Festigkeiten als bei den entsprechenden ungefüllten Vulkanisaten. Entsprechend der Verstärkungswirkung der Füllstoffe unterscheidet man zwischen inaktiven, aktiven und hochaktiven Füllstoffen. Insbesondere bei den anorganischen Füllstoffen nimmt man wegen ihres höheren spezifischen Gewichts (Ruß: 1,8 g/cm<sup>3</sup>; Kieselsäure: 2,1 g/cm<sup>3</sup>) Nachteile beim Gewicht hieraus hergestellter Kautschukartikel in Kauf.

**[0003]** Der Einsatz von Mikrogelen als Füllstoff wird in folgenden Patentanmeldungen bzw. Patenten beschrieben: EP-A 405 216, DE-A 4 220 563, GB-PS 1 078 400, DE-A 197 01 489 EP-A 432 405 und EP-A 432 417. In den Patent (anmeldungen) EP-A 405 216, DE-A 4220 563 sowie in GB-PS 1078400 wird die Verwendung von CR-, BR- und NR-Mikrogelen in Mischungen mit doppelbindungshaltigen Kautschuken beansprucht. Die Rückprallelastizitäten der gelgefüllten Vulkanisate insbesondere bei 70°C ist vorteilhaft. Für den technischen Einsatz ist die Verstärkungswirkung der Mikrogele (Modul) nicht ausreichend. Dies zeigt sich insbesondere daran, dass zur Einstellung technisch relevanter Modulbereiche hohe Gelmengen eingesetzt werden müssen. Durch diese hohen Gelmengen kommt es zu einer Überfüllung der Mischungen, wodurch die Bruchdehnungen beeinträchtigt werden. Es bestand daher die technische Notwendigkeit, bei gelgefüllten Vulkanisaten Maßnahmen zur Erhöhung des Produkts aus Spannungswert bei 300 % Dehnung ( $S_{300}$ ) und Bruchdehnung (D), ohne gleichzeitige Verschlechterung der Rückprallelastizität bei 70°C zu finden.

**[0004]** Die Verwendung von Phosphorylpolsulfiden in Kautschukcompounds ist dem Produktinformationsblatt der Rhein Chemie Rheinau GmbH Rhenocure® SDT/S "Konfektionierte Kautschukchemikalien und Additive" Ausgabe 09.99 zu entnehmen. Der Verwendungszweck der Phosphorylpolsulfide wird als nicht-verfärbender Schwefelspender für die Vulkanisation von Natur- und Synthesekautschuk gesehen. Phosphorylpolsulfide wirken als Schwefelspender, die zu mono- und disulfidischen Vernetzungsbrücken mit guter Reversionsbeständigkeit bei der Vulkanisation sowie bei vulkanisierten Artikeln führen. In dem Produktinformationsblatt wird die Verwendung der Phosphorylpolsulfiden zur Verbesserung der Verstärkungswirkung gelgefüllter Vulkanisate jedoch nicht gelehrt.

**[0005]** Es wurde jetzt gefunden, dass durch Zusätze von Phosphorylpolsulfiden zu Kautschukcompounds, die Kautschukgele enthalten, sowohl der Spannungswert bei 300 % Dehnung als auch das Produkt aus  $S_{300}$  und Bruchdehnung ( $S_{300} \times D$ ) ohne Einbußen bei der Rückprallelastizität bei 70°C verbessert wird.

**[0006]** Gegenstand der Erfindung sind daher Kautschukmischungen aus mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (A), mindestens einem Kautschukgel (B) und mindestens einem Phosphorylpolsulfid (C), wobei der Anteil an doppelbindungshaltigem Kautschuk (A) 100 Gew.-Teile, der Anteil an Kautschukgel (B) 5 bis 150 Gew.-Teile und der Anteil an Phosphorylpolsulfid (C) 0,1 bis 10 Gew.-Teile beträgt, sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln.

**[0007]** Bevorzugt beträgt der Anteil an Kautschukgel (B) in den Mischungen 20 bis 100 Gew.-Teile und der Anteil an Phosphorylpolsulfid (C) 0,5 bis 7 Gew.-Teile.

**[0008]** Unter doppelbindungshaltigem Kautschuk versteht man die Kautschuke, die nach DIN/ISO 1629 als R-Kautschuke bezeichnet werden. Diese Kautschuke haben in der Hauptkette eine Doppelbindungen. Hierzu gehören z.B.:

NR:	Naturkautschuk
SBR:	Styrol/Butadienkautschuk
SIBR:	Styrol/Isopren/Butadienkautschuk
SNBR:	Styrol/Acrylnitri./Butadienkautschuk
BR:	Polybutadienkautschuk
NBR:	Nitrilkautschuk
IIR:	Butylkautschuk
HNBR:	Hydrierter Nitrilkautschuk
SNBR:	Styrol/Butadien/Acrylnitril-Kautschuk
CR:	Polychloropren

**[0009]** Unter doppelbindungshaltigen Kautschuken sollen aber auch Kautschuke verstanden werden, die nach DIN/ISO 1629 M-Kautschuke sind und neben der gesättigten Hauptkette Doppelbindungen in Seitenketten aufweisen.

Hierzu gehört z.B. EPDM.

**[0010]** Unter Kautschukpartikeln (B) werden Kautschukgele, auch Mikrogele bzw. Gele genannt, verstanden, die durch Vernetzung folgender Kautschuke erhalten werden:

- 5 BR: Polybutadien,
- ABR: Butadien/AcrylsäureC1-4Alkylestercopolymeremere,
- IR: Polyisopren,
- SBR: Styrol-Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1-60, vorzugsweise 2-50 Gewichtsprozent,
- X-SBR: carboxylierte Styrol-Butadien-Copolymerisate,
- 10 FKM: Fluorkautschuk,
- ACM: Acrylatkautschuk,
- NBR: Polybutadien-Acrylnitril-Copolymerisate mit Acrylnitrilgehalten von 5-60, vorzugsweise 10-50 Gewichtsprozent,
- X-NBR: carboxylierte Nitrilkautschuke,
- 15 CR: Polychloropren,
- IIR: Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Isoprengehalten von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent,
- BIIR: bromierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozent,
- CIIR: chlorierte Isobutylen/Isopren-Copolymerisate mit Bromgehalten von 0,1-10 Gewichtsprozent,
- HNBR: teil- und vollhydrierte Nitrilkautschuke,
- 20 EPDM: Ethylen-Propylen-Dien-Copolymerisate,
- EAM: Ethylen/Acrylatcopolymeremere,
- EVM: Ethylen/Vinylacetatcopolymeremere,
- ECO: Epichlorhydrinkautschuk,
- Q: Silikonkautschuke,
- 25 AU: Polyesterurethanpolymerisate,
- EU: Polyetherurethanpolymerisate,
- ENR: Epoxydierter Naturkautschuk oder Mischungen davon.

Bevorzugt sind: CR, NR, NBR, BR sowie SBR Gele.

**[0011]** Die Mikrogele besitzen Teilchendurchmesser von 5-1000 nm, bevorzugt 20-600 nm (DVN-Wert nach DIN 53 206). Aufgrund ihrer Vernetzung sind sie unlöslich und in geeigneten Quellmitteln wie z.B. Toluol quellbar. Die Quellungsindizes der Mikrogele ( $Q_i$ ) in Toluol betragen 1-15, vorzugsweise 1-10. Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht des lösungsmittelhaltigen Gels (nach Zentrifugation mit 20.000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Gels berechnet:

$$Q_i = \text{Nassgewicht des Gels} / \text{Trockengewicht des Gels}.$$

**[0012]** Zur Ermittlung des Quellungsindex lässt man 250 mg Gel in 25 ml Toluol 24 h unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und gewogen und anschließend bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

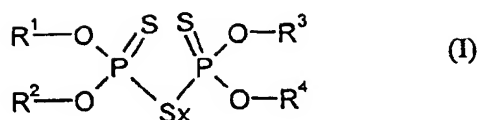
**[0013]** Die Herstellung der einzusetzenden vernetzten Kautschukpartikel (Kautschukgele) aus den zugrundeliegenden Kautschuken der zuvor genannten Art, ist prinzipiell bekannt und beispielsweise beschrieben in US-A 5 395 891 und EP-A 981 000 49.0.

**[0014]** Außerdem ist es möglich, die Teilchengrößen der Kautschukpartikel durch Agglomeration zu vergrößern. Auch die Herstellung von Kieselsäure/Kautschuk-Hybridgelen durch Coagglomeration ist beispielsweise beschrieben in der deutschen Patentanmeldung Nr. 199 39 865.8.

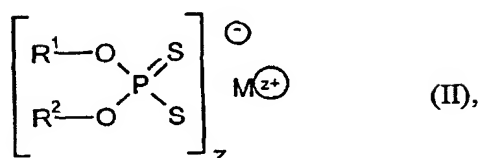
**[0015]** Selbstverständlich können die vernetzten Kautschukpartikel durch geeignete funktionelle Gruppen modifiziert sein.

**[0016]** Die Modifizierung der vernetzten Kautschukpartikel (Kautschukgele) und die Einführung der zuvor genannten funktionellen Gruppen ist dem Fachmann ebenfalls bekannt und beispielsweise beschrieben in den deutschen Patentanmeldungen Nr. 199 19 459.9, 199 29 347.3, 198 34 804.5.

**[0017]** Die Phosphorylpolsulfide (C) leiten sich von folgenden beiden Grundkörpern ab:



oder



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für aliphatische, heteroaliphatische, aromatische und heteroaromatische Substituenten mit 1 bis 24, bevorzugt 1 bis 18 C-Atomen, und 1 bis 4 Heteroatome, wie N, S, O, stehen,

x für ganze Zahlen von 1 bis 8, bevorzugt 3 bis 6 steht,

z für ganze Zahlen von 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 steht, und

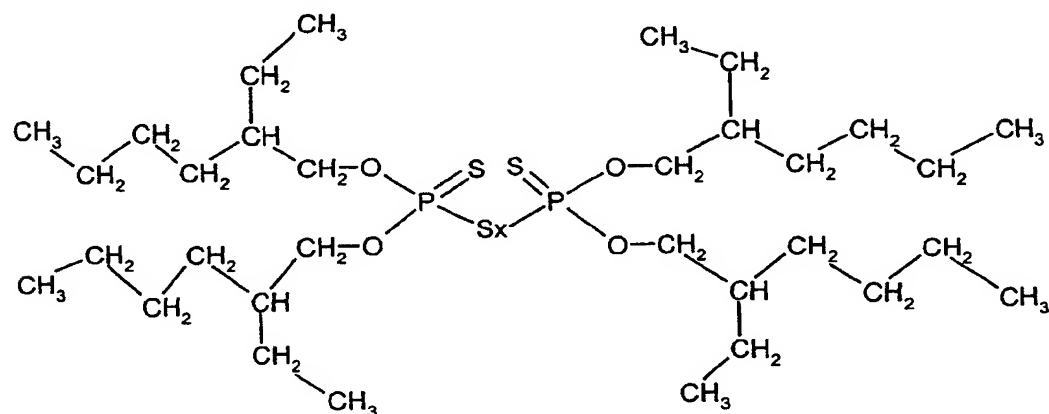
M<sup>z+</sup> ein Metallkation mit der Ladung z+, mit z+ für 1 bis 3, bevorzugt 1 und 2, bedeutet.

[0018] Folgende Metalle kommen in Frage:

Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Nd, Zn, Cd, Ni und Cu.

[0019] Bevorzugt sind: Na, K, Zn und Cu.

[0020] Folgende Phosphorylpolsulfide sind von besonderem Interesse:

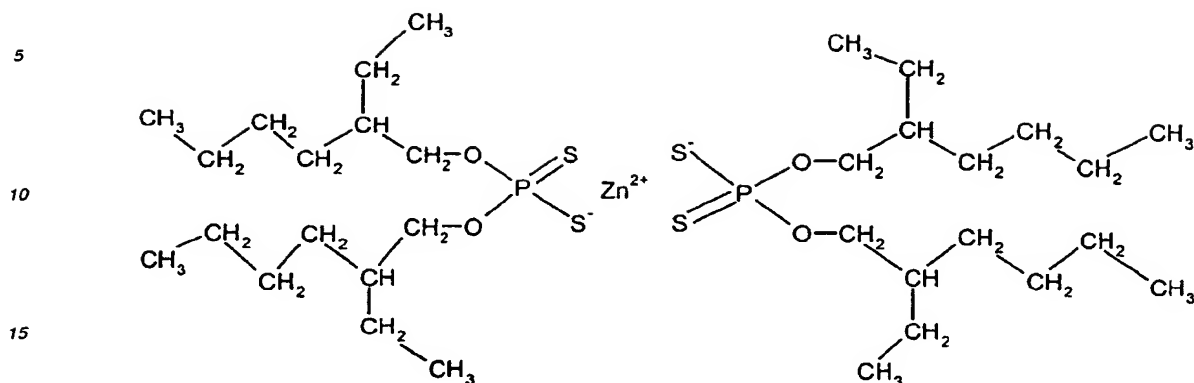


mit

x = 2 bis 4.

[0021] (Die Verbindung ist als Rhenocure® SDT/G gebunden an 30 Gew.-% hochaktive Kieselsäure der Fa. Rheinchemie im Handel).

und



**[0022]** (Die Verbindung ist als Rhenocure® ZDT/G gebunden an 30 Gew.-% hochaktive Kieselsäure und 20 Gew.-% Polymerbinder der Fa. Rheinchemie im Handel).

**[0023]** Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus doppelbindungshaltigem Kautschuk (A), Kautschukgel (B) und Phosphorylpolsulfiden (C) können zusätzliche weitere Komponenten wie Füllstoffe enthalten:

**[0024]** Besonders geeignete Füllstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen und -vulkanisate sind

- Ruße. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20-200 m<sup>2</sup>/g wie z.B.: SAF-, ISAF-, IISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.
- hochdisperse Kieselsäure, hergestellt z.B. durch Fällungen von Lösungen von Silikaten oder Flammhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5-1000, vorzugsweise 20-400 m<sup>2</sup>/g (BET-Oberfläche) und Primärteilchengrößen von 5-400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Ti Oxiden vorliegen.
- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat, wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat mit BET-Oberflächen von 20-400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmessern von 5-400 nm.
- natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren.
- Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid.
- Metallcarbonate, wie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Zinkcarbonat.
- Metallsulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat.
- Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid.
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Latten, Stränge oder Mikroglaskugeln).
- Thermoplastfasern (Polyamid, Polyester, Aramid)
- Thermoplastische Füllstoffe, wie Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, syndiotaktisches 1,2-Polybutadien, trans-1,4-Polybutadien, syndiotaktisches Polystyrol und Polycarbonat.

**[0025]** Die genannten Füllstoffe können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 10-100 Gewichtsteile Kautschukgel (B), gegebenenfalls zusammen mit 0,1-100 Gewichtsteilen Ruß und/oder 0,1-100 Gewichtsteilen hellen Füllstoffen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile unvernetzten Kautschuks eingesetzt.

**[0026]** Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsmittel enthalten, wie z.B. Ver-

netzer, Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachs, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloide, sowie Füllstoffaktivatoren, wie beispielsweise Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol, Bis-(triethoxysilylpropyl)-Tetrasulfid oder anderen, die der Gummiindustrie bekannt sind.

5 **[0027]** Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich u.a. nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1-50 Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetzte Mengen an Kautschuk (A).

10 **[0028]** Als übliche Vernetzer können Schwefel, Schwefelspender, Peroxide oder Vernetzungsmittel, wie beispielsweise Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylether, Divinylsulfon, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, N,N'-m-Phenylmaleimid und/oder Triallyltrimellitat verwendet werden. Darüber hinaus kommen in Betracht die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2 bis 4-wertigen C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub> Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, butandiol, Hexandiol, Polyethylenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethylenheiten, Neopentylglykol, Bisphenol-A, Glycerin, Trimethylpropan, Pentaerythrit, Sorbit mit ungesättigten Polyesterem aus aliphatischen Di- und Polyolen sowie Maleinsäure, Fumarsäure, und/oder Itaconsäure.

15 **[0029]** Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind z.B. Mercaptobenzthiazole, -sulfenamide, Guanidine, Thiurame, Dithiocarbamate, Thioharnstoffe und Thiocarbonate bevorzugt sind Mercaptobenzthiazylsulfenamide und Guanidine. Die Vulkanisationsbeschleuniger, Schwefel und Schwefelspender oder Peroxide oder weitere Vernetzungsmittel, wie beispielsweise dimeres 2,4-Toluidin-di-isocyanat (= Desmodur TT) oder 1,4-bis-1-ethoxyhydrochinon (= Vernetzer 30/10), werden in Mengen von 0,1-40 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1-10 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Menge an Kautschuk eingesetzt. Bevorzugt wird Schwefel eingesetzt.

20 **[0030]** Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100-250°C, bevorzugt 130-180°C, gegebenenfalls unter Druck von 10-200 bar erfolgen.

**[0031]** Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus ungesättigtem Kautschuk (A), Kautschukgel (B) und Phosphorylpolsulfiden (C) können auf verschiedene Arten hergestellt werden:

25 **[0032]** Zum einen ist es selbstverständlich möglich, die festen Einzelkomponenten zu mischen. Dafür geeignete Aggregate sind beispielsweise Walze, Innenmischer oder auch Mischextruder. Aber auch das Mischen durch Vereinigen der Latices der unvernetzten oder auch der vernetzten Kautschuke ist möglich. Isolierung der so hergestellten erfindungsgemäßen Mischung kann wie üblich, durch Eindampfen, Ausfällen oder Gefrierkoagulation (vgl. US-A-2,187,146) erfolgen. Durch Einmischen von Füllstoffen in die Latexmischung und anschließende Aufarbeitung können die erfindungsgemäßen Mischungen direkt als Kautschuk-/Füllstoff-Formulierung erhalten werden. Die weitere Abmischung der Kautschukmischung aus doppelbindungshaltigem Kautschuk (A), Kautschukgel (B) und Phosphorylpolsulfiden (C) mit zusätzlichen Füllstoffen sowie gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln kann in üblichen Mischaggregaten, Walzen, Innenmischer oder auch Mischextrudern, durchgeführt werden. Bevorzugte Mischtemperaturen liegen bei 50-180°C.

35 **[0033]** Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von Vulkanisaten, insbesondere Formkörpern aller Art, wie Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, bevorzugt Reifenlaufflächen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen sowie Membranen.

## 40 **Beispiele**

### **Herstellung des SBR-Gel/NR-Masterbatches (KA 8650/19)**

45 **[0034]** Für die Herstellung des SBR-Gel/NR-Masterbatches stellt man zuerst den SBR-Mikrogel-haltigen Latex separat her, mischt diesen mit NR-Latex und koaguliert die Mischung der beiden Latices.

50 **[0035]** Das SBR-Gel wird ausgehend von Baystal 1357 der Polymer Latex GmbH (früher: Bayer France, Port Jérôme) durch Vernetzung mit Dicumylperoxid hergestellt. Baystal 1357 ist ein nichtcarboxylierter SBR-Latex mit einem Styrolgehalt von 22 Gew.-% und einem Feststoffgehalt von 38 Gew.-%. Der Gelgehalt beträgt 75 Gew.-% und der Quellungsindex des vergelerten Anteils beträgt 61 (Nassgewicht/Trockengewicht in Toluol). Die Latexteilchen haben einen Durchmesser von d<sub>10</sub>=50 nm, d<sub>50</sub>=56 nm und d<sub>90</sub>=60 nm. Die Dichte der Latexteilchen beträgt 0,9281 g/cm<sup>3</sup>. Die Glasatemperatur des SBRs liegt bei -57°C.

### **1a) Vernetzung des in Latexform vorliegenden SBR-Kautschuks**

55 **[0036]** Für die Vernetzung mit Dicumylperoxid (DCP) wird der Latex auf eine Feststoffkonzentration von 30 Gew.-% verdünnt und in einen Autoklaven gefüllt. DCP wird in fester Form bei Raumtemperatur zugegeben (1,5 phr bezogen auf Festprodukt). Durch Aufheizen des Latex auf 60°C wird das DCP aufgeschmolzen und unter Rühren gut im Latex verteilt. Zur Entfernung von Sauerstoff wird der Reaktorinhalt bei 60°C unter Rühren evakuiert und Stickstoff aufge-



presst. Der Evakuierungs/N<sub>2</sub>-Begasungszyklus wird 3 mal wiederholt. Danach wird der Reaktor auf 150°C aufgeheizt. Um Latexanbackungen beim Aufheizen zu vermeiden, wird darauf geachtet, dass die Differenz zwischen Mantel- und Innentemperatur 10°C nicht übersteigt. Nach dem Aufheizen wird die Innentemperatur 45 Min. bei mindestens 150°C gehalten. Danach wird der Latex abgekühlt und über ein Monodurtuch filtriert.

[0037] Durch die Nachvernetzung mit DCP wird die Teilchengröße des Latex praktisch nicht beeinflusst; der Gelgehalt steigt auf 97,5 % und die Dichte auf 0,9717 g/cm<sup>3</sup>; der Quellungsindex nimmt auf 5,4 % ab und die Glasstemperatur steigt auf -26,5°C.

#### 1b) Aufarbeitung des SBR-Mikrogels als NR-Masterbatch

[0038] Um eine gute Verteilung der Mikrogele in der späteren Kautschukmatrix sicherzustellen, wird der Mikrogel-Latex als NR-Masterbatch aufgearbeitet, wobei ein NR/Mikrogel-Gewichts-Verhältnis von 50/50 eingestellt wird.

[0039] Als NR-Masterbatchkomponente wird Taytex mit einer Feststoffkonzentration von 61 Gew.-% (Importeur: Theodor Durrieu, Hamburg) verwendet.

[0040] Vor dem Mischen der beiden Latices wird der NR-Latex durch Zugabe von 5 Gew.-% bez. auf NR an 5 %iger Dresinate 731-Lösung (Natriumsalz der disproportionierten Abietinsäure der Fa. Hercules) versetzt. Danach mischt man den NR- und den carboxylierten Gellatex 10 Min. unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur.

[0041] Nach der Herstellung der Latexmischung wird eine Alterungsschutzmitteldispersion zugegeben. Hierfür wird eine 10 %ige wässrige Dispersion eines aminischen Alterungsschutzmittels verwendet. Zur Stabilisierung von 1 kg Festprodukt verwendet man: 50 g einer Dispersion aus Vulkanox 4020 (N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenyldiamin/Bayer AG) 0,0913 g NaOH und 0,45 g Emulgator T 11 (teilhydrierte Talgfettsäure/Procter & Gamble) und 0,193 g Oulu GP 331 (unmodifizierte Harzsäure/Veilsiluto, Oulu).

[0042] Zur Koagulation wird die stabilisierte Latexmischung bei Raumtemperatur in eine Elektrolytlösung eingerührt, wobei zur Koagulation von 1 kg Festprodukt vorgelegt werden:

[0043] Elektrolytlösung aus 11 l Wasser; 150 g Kochsalz; 47 g Al-Sulfat. 18 Kristallwasser; 100 g Superfloc (1 %ig).

[0044] Die Kautschukkrümel werden insgesamt drei Mal bis zur Chloridfreiheit gewaschen, indem man sie abfiltriert, mit ca. 15 l Lewatitwasser aufschlämmt und unter Rühren auf 95°C erhitzt. Anschließend werden die Kautschukkrümel bei 70°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz (ca. 60 h) getrocknet.

#### 1c) Compoundherstellung, Vulkanisation und Ergebnisse

[0045] Auf der Basis o.g. NR-Masterbatches des SBR-Gels wird folgende Mischungsserie hergestellt und die Eigenschaften der entsprechenden Vulkanisate bestimmt:

##### Mischungsserie:

[0046] Es wird gezeigt, dass durch Zusätze von Phosphorylpolsulfiden zu gelhaltigen Compounds das Produkt S<sub>300</sub> x D aus Spannungswert bei 300 % Dehnung (S<sub>300</sub>) und Bruchdehnung (D) verbessert wird. Die Rückprallelastizitäten werden durch diese Zusätze nicht reduziert.

##### Mischungsserie:

[0047] In einem Laborinnenmischer werden gemäß nachfolgender Rezeptur unterschiedliche Compounds auf der Basis des SBR/NR-Masterbatches hergestellt (Angaben jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk/phr). Die Mischungskomponenten werden in der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge gemischt:

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
TSR 5, Defo 700 <sup>1)</sup>	25	25	25	100	50
NR-Materbatch mit 50 Gew.-% SBR-Mikrogel	150	150	150	0	100
Ruß N121	0	0	0	25	25
Ozonschutzwachs <sup>2)</sup>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Stearinsäure	3	3	3	3	3

1) = TSR 5, Defo 700 (mastizierter Naturkautschuk mit Defo-Härte 700)

2) = Antilux L® der Fa. Rheinchemie

# EP 1 203 786 A1

(fortgesetzt)

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Zinkoxid	3	3	3	3	3
IPPD <sup>3)</sup>	1	1	1	1	1
TMQ <sup>4)</sup>	1	1	1	1	1
Schwefel	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
TBBS <sup>5)</sup>	1	2	1	1	1
Zink-Phosphorylpolysulfid <sup>6)</sup>	0	4	2	4	4
Phosphorylpolysulfid <sup>7)</sup>	0	0	2,3	0	0

3) = N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenyldiamin (Vulkanox®4010 NA der Bayer AG)

4) = 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin/polym. (Vulkanox® HS der Bayer AG)

5) = N-tert-Butyl-2-benzthiazylsulfenamid (Vulkacit NZ der Bayer AG)

6) = Zink-bis(O,O-2-Ethylhexyl)dithiophosphat (Rhenocure® ZDT/G/50%ig)

7) = Bis(O,O-2-Ethylhexylthiophosphoryl)polysulfid (Rhenocure® SDT/G/50%ig)

**[0048]** Charakteristische Eigenschaften der Compounds 1)-5) sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Mischungs-Viskosität/ML 1+4 [ME]	59,7	53,5	49,9	55	60,5
Mooneyrelaxation/MR30 [%]	7,0	4,8	3,2	5,9	6,3

**[0049]** In einem Rheometerexperiment bei 160°C mit einem Rheometer 100 der Fa. Monsanto werden charakteristische Vulkanisationszeiten wie z.B.  $t_{10}$ ,  $t_{50}$ ,  $t_{90}$ ,  $t_{95}$  sowie charakteristische Drehmomente wie  $S_{max}$  und  $S_{min}$  bestimmt.

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
ts01 [min]	4,8	3,2	2,8	1,7	1,9
t10 [min]	5	3,3	3	1,9	2,1
t50 [min]	7,7	4,4	4,2	2,5	2,8
t90 [min]	11,5	7,1	6,7	4,6	5
t95 [min]	13,4	8,6	8,2	5,3	6,1
Smax. [Nm]	13,7	14,5	15,6	17,3	19,0
Smin. [Nm]	3,0	2,8	2,6	3,2	3,0

**[0050]** Die Compounds werden 9 Minuten bei 160°C in einer Presse vulkanisiert.

**[0051]** Es werden folgende Prüfergebnisse erhalten:

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Zugfestigkeit [MPa]	18,9	19,0	18,5	18,2	20,8
Bruchdehnung (D) [%]	485	465	430	510	400
Spannungswert bei 100 % Dehnung ( $S_{100}$ ) [MPa]	1,8	1,7	2,0	1,9	2,6
Spannungswert bei 300 % Dehnung ( $S_{300}$ ) [MPa]	7,5	8,4	9,7	11,5	13,6
Härte Shore A, 23°C	61	61	62	63	67
Härte Shore A, 70°C	54	54	56	58	61
Rückprallelastizität, 23°C [%]	35	37	38	35	36
Rückprallelastizität, 70°C [%]	60	63	65	59	60

(fortgesetzt)

Mischungs-Nr.:	1	2	3	4	5
Abrieb 40er Schmirgel [mm <sup>3</sup> ]	225	240	275	218	210
Abrieb 60er Schmirgel [mm <sup>3</sup> ]	140	155	130	142	135
S <sub>300</sub> x D	3638	3906	4171	5865	5440

# Patentansprüche

1. Kautschukmischungen aus mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (A), mindestens einem Kautschukgel (B) und mindestens einem Phosphorylpolsulfid (C), wobei der Anteil an doppelbindungshaltigem Kautschuk (A) 100 Gew.-Teile, der Anteil an Kautschukgel (B) 5 bis 150 Gew.-Teile, und der Anteil an Phosphorylpolsulfid (C) 0,1 bis 10 Gew.-Teile, beträgt, sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln.
2. Mischungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kautschukgel auf einem Kautschuk auf Basis von CR, NR, NBR, BR sowie SBR beruht.
3. Mischungen nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Phosphorylpolsulfide Zink-bis (O,O-2-Ethylhexyl)dithiophosphat und/oder Bis(O,O-2-Ethylhexylthiophosphoryl)polsulfid eingesetzt werden.
4. Verwendung der Kautschukmischungen zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, insbesondere von Kautschukformkörpern aller Art.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 12 4336

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, Y	EP 0 854 170 A (BAYER AG) 22. Juli 1998 (1998-07-22) * Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele * * Seite 4, Zeile 36 - Zeile 37 *	1-4	C08K5/5398 C08L21/00
Y	EP 1 029 866 A (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH) 23. August 2000 (2000-08-23) * Zusammenfassung; Ansprüche *	1-4	
A	EP 0 767 205 A (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH) 9. April 1997 (1997-04-09) * Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele *	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08K C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Forschungsort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>31. Januar 2002</b>	Prüfer <b>Mettler, R-M</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : technologischer Hintergrund O : nichtschützende Offenbarung P : Zwischenliteratur	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschützende Offenbarung P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPC FORM 1503 03 B2 (PUB/05)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 4336

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0854170 A	22-07-1998	DE 19701488 A1	23-07-1998
		CA 2226917 A1	17-07-1998
		EP 0854170 A1	22-07-1998
		JP 10204217 A	04-08-1998
		US 6127488 A	03-10-2000
EP 1029866 A	23-08-2000	DE 19906986 C1	13-07-2000
		BR 0000650 A	09-10-2001
		CN 1266062 A	13-09-2000
		EP 1029866 A1	23-08-2000
		JP 2000239287 A	05-09-2000
		ZA 200000798 A	13-09-2000
EP 0767205 A	09-04-1997	DE 19537236 A1	10-04-1997
		EP 0767205 A1	09-04-1997
		JP 9111040 A	28-04-1997

EPO FORM 1/0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)